COOPER MEDICAL COLLEGE
San Francisco, Cal.
186

Ueber

# s Tollallylsulfür (Thionessal) und Tolallylsulfid.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der philosophischen Doctorwürde,**

welche nebst beigefügten Thesen

mit

**Zustimmung der hochlöblichen philosophischen Facultät**

**der Universität Greifswald**

**am 14. Mai 1867 um 11 Uhr**

in lateinischer Sprache öffentlich vertheidigen wird

**Moritz Fleischer**

aus Cleve.

---

**Opponenten:**

**F. BAUMSTARK**, DR. PHIL.
**C. KOCH**, CAND. MED.
**A. MAHNER**, STUD. MED.

---

**Greifswald.**

Druck der Königl. Universitäts-Buchdruckerei von F. W. Kunike.

Meinem Vater

dem Professor M. Fleischer

in Berlin.

ei der trockenen Destillation des Schwefelben-
, des durch Einwirkung von Schwefelwasser-
f- Ammoniak auf Bittermandelöl enstandenen Pro-
ts, erhielt Laurent[1]) 1844 einen Kohlenwasser-
f, den er Stilben nannte uud für welchen er die
rmel $C_{28}H_{24}$ aufstellte, und einen schwefelhal-
n Körper, dem er die Formel $C_{26}H_{18}S$ und den
nen Thionessal gab.

Bei gleicher Behandlung des enzylfulfürs $C_{14}H_{14}S$
ldes Benzylbifulfürs $C_{14}H_{14}S_2$ aus Chlortoluol
l Einfach- resp. Zweifach-Schwefelkalium beobach-
e Märcker[2]) 1865 neben der Bildung von Toluol und
nzylsulfhydrat auch das Entstehen von Stilben (To-
len), Thionessal und einer zweiten Schwefelver-

---

1) Laurent: Ueber die Destillationsproducte des Benzensulfürs und des
enazotürs. Journ. f. pr. Ch. 35,444. — Revue scientif. No. 56,
1844.

2) Märcker: Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols. Ann.
n. u. Pharm. 136,76.

bindung, welche zwischen Stilben und Thion destillirte, deren Analyse die Formel $C_{14}H$ ergab, und die er Tolallylsulfür, $\left(\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_5\end{matrix}\right\}S$ analog dem Allylsulfür $\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S\Big)$ nannte.

Diese letzten drei Verbindungen, Stilben, allylsulfür, Thionessal, entstehen ferner bei trockenen Destillation des Sulfobenzols und Di fobenzols, erhalten durch Einwirkung von wein stigem Kaliumsulfhydrat auf Chlorobenzol, und durch Behandeln von Chlorobenzol mit weinge gem Einfach-Schwefelkalium gebildeten Oeles [1].

Während über das Stilben bereits umfas dere Angaben vorliegen, sind mit dem Thion nur wenige, mit dem Tolallylsulfür noch keine V suche angestellt worden. Das Verhalten di Körper gegen Reagentien und die daraus abzu tende empirische und rationelle Formel festzustel war der Zweck meiner Arbeiten, und sind es ha sächlich die bei der Untersuchung des Thiones erhaltenen Resultate, welche einer hohen phil phischen Facultät vorzulegen ich die Ehre hab

Ausgeführt wurden die betreffenden Versu

---

1) Fleischer: Ueber das Sulfobenzol und Disulfobenzol Ann. C u. Pharm. 140, 234.

hiesigen academischen Laboratorium, und ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Limpricht, für n mir wie immer, so auch bei dieser Arbeit freundhst gewährten Rath meinen herzlichsten Dank szusprechen.

Laurent betrachtete das Thionessal als ein Glied der th
weise hypothetischen Reihe:

| $C_{26}\ H_{20}$; | $C_{26}\ H_{18}\ S$; | $C_{26}\ H_{20} + O_2$; |
|---|---|---|
| Essen (unbek.) | Thionessal | Benzon (Essenoxyd) |

$C_{26}\ H_{20} + O_4$.
Essensäure (unbek.)

Darnach liesse sich erwarten, dass das Thionessal du
geeignete Oxydationsmittel des Schwefels beraubt und
Essenoxyd oder Essensäure übergeführt werden würde.

Gmelin[1]) sah das Thionessal als eine den Acetonen e
sprechende gepaarte Verbindung an:

$$C_{26}\ H_9\ S^2) = \left.\begin{matrix} C_{14}\ H_4\ S \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} -$$ durch passende Reactio
könnte es demnach gelingen, ein Zerfallen des Thiones
in zwei Verbindungen herbeizuführen, von denen die e
12 C, die andere 14 C enthielte.

Wie das Benzophenon beim Erhitzen mit Natronkal
Benzoesäure und Benzol zerfällt, so könnte das Thione
bei gleicher Behandlung Benzoesäure und Benzol geben:

$$C_{26}\ H_{10}\ O_2^{2}) + 2HO = C_{14}\ H_6\ O_4 + C_{12}\ H_6$$

Benzophenon — Benzonsäure — Benzol

---

1) Gmelins Handbuch VI 147; IV 182.
2) C = 6, S = 16, O = 8.

$C_{26}\ H_9\ S$[1]) $+ 4HO = C_{14}\ H_6\ O_4 + C_{12}\ H_6 + HS.$
Thionessal Benzoesäure Benzol

Die Versuche, die ich zur Zerlegung des Thionessals
stellte, lieferten jedoch ganz andere Resultate und führ-
n mich zu der Ansicht, dass die von Laurent für das
hionessal und seine Substitutionsproducte aufgestellte For-
el unrichtig sei. Es wurde desswegen dieser Körper noch
nmal einer genauen Analyse unterworfen.

Das angewandte Thionessal war nach der von Märcker
gegebenen Methode bereitet. Das nach dem Abdestilliren
s Toluylens durch Anwendung starker Hitze in den Re-
rtenhals getriebene Product wnrde so lange mit Aether
waschen, bis derselbe farblos ablief; der grösste Theil
s Tolallylsulfürs wurde auf diese Weise entfernt, der
ückstand durch häufiges Umkrystallisiren aus grossen Men-
n siedenden Alkohols völlig gereinigt. Er krystallisirte
blendend weissen langen Nadeln, welche bei 280° C.
hmolzen.

Behufs der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung
urde das Thionessal mit einer langen Schicht von chrom-
urem Blei innig gemengt, der vordere Theil des Rohres
ur gelinde erhitzt, und die Verbrennung im Sauerstoffstrom
endet. Es verbrennt wie auch die meisten seiner Abkömm-
nge äusserst schwer; es ist zur völligen Oxydation des ab-
eschiedenen Kohlenstoffs nöthig, eine geraume Zeit Sauer-
toff über zu leiten.

Es lieferten

I. 0,251 gr. 0,799 $CO_2$ und 0,126 $H_2O$.
II. 0,198 gr. 0,6305 $CO_2$ und 0,097 $H_2O$.

---

1) C = 6, S = 16, O = 8.

| Ber. n. d. Formel $C_{26}H_{18}S$ | | Laurent | Gef. Märcker I. | Gef. Märcker II. |
|---|---|---|---|---|
| C — 312 — | 86,2 | 86,35 | 86,1 | 85,9 |
| H — 18 — | 5,0 | 4,9 | 5,3 | 5,2 |
| S — 32 — | 8,8 | 8,8 | — | 8,8 |
| 362 | 100,0 | 100,05 | | 99,9 |

| Fleischer I. | Fleischer II. | Ber. n. d. Formel $C_{28}H_{20}S$ | |
|---|---|---|---|
| 86,7 | 86,7 | C — 336 — | 86,6 |
| 5,2 | 5,4 | H — 20 — | 5,2 |
| — | — | S — 32 — | 8,2 |
| | | 388 | 100,0 |

Die von Laurent aufgestellte Formel $C_{26}H_{18}S$ sch durch die Analyse einiger von ihm dargestellter Substi tionsproducte bestätigt zu werden. Durch Behandeln Thionessals mit Brom erhielt er eine feste, in Aether, kohol und Steinöl unlösliche Masse. Die Kohlen- und W serstoffbestimmung wies auf die Formel $C_{26}H_{14}Br_4S$.

| Ber. n. d. Formel $C_{26}H_{14}Br_4S$ | | Gef. | Ber. n. d. Formel $C_{28}H_{16}Br_4$ | |
|---|---|---|---|---|
| C — 312 — | 46,0 | 46,5 | C — 336 — | 47,6 |
| H — 14 — | 2,1 | 2,2 | H — 16 — | 2,3 |
| Br — 320 — | 47,2 | — | Br — 320 — | 45,5 |
| S — 32 — | 4,7 | — | S — 32 — | 4,6 |
| 678 | 100,0 | | 704 | 100,0. |

Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure ensta ferner eine in Wasser, Aether und Weingeist unlösli

se, für deren Zusammensetzung Laurent die Formel $H_{14}(NO_2)_4 S$ aufstellte.

| | Ber. | Gef. | Ber. |
|---|---|---|---|
| | Formel $C_{26} H_{14} (NO_2)_4 S$ | | n. d. Formel $C_{28} H_{16} (NO_2)_4 S$ |
| C | 312 — 57,6 | 57,9 | C 336 — 59,1 |
| H | 14 — 2,6 | 2,7 | H 16 — 2,8 |
| N | 56 — 10,3 | 10,5 | N 56 — 9,9 |
| O | 128 — 23,6 | — | O 128 — 22,6 |
| S | 32 — 5,9 | — | S 32 — 5,6 |
| | 542 100,0 | | 568 100,0 |

Wenn auch die Analysen Laurent's genügend mit sei- Formel stimmen, so ist auf die erhaltenen Resultate h nicht allzuviel zu geben, da die analysirten Körper s durch Abwaschen gereinigt und nicht umkrystallisirt en, und ausserdem in der Bromverbindung Brom und wefel, in der Nitroverbindung der Schwefel nicht be- mt ist. Laurent's Nitroverbindung würde nach den für lenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gefundenen Werthen ,0 Schwefel enthalten, was der Formel $C_{28} H_{16} (NO_2)_4 S$ = 5,6) näher liegt als der Formel $C_{26} H_{14} (NO_2)_4 S$ (S = 5,9).

Laurent giebt an, dass sich bei der trocknen Destilla- des Schwefelbenzens in der Vorlage eine geringe nge eines sehr flüchtigen Körpers mit allen Eigenschaften Schwefelkohlenstoffs verdichte, wodurch die Gleichung, che er für die Bildung des Stilbens und Thionessals Schwefelbenzen aufstellt, gerechtfertigt würde:

$$4\ C_{14} H_{12} S_2 = C_{28} H_{24} + C_{26} H_{18} S + C_2 S_4 + H_6 S_3.$$

Bei der Destillation des Sulfo- und Disulfobenzols habe das Auftreten von $CS_2$ nicht beobachtet, aber auch bei icher Behandlung des Schwefelbenzens ist mir der Nach- s dieses Körpers nicht gelungen. Ich destillirte gut ge-

trocknetes Schwefelbenzen in einer Retorte, die mit e Kühlrohr verbunden war, welches in eine durch Kältemisc gekühlte Vorlage führte. Dieselbe enthielt nach Be gung des Versuchs keine Spur einer Flüssigkeit.

Um festzustellen, ob sich bei der Destillation des zylsulfürs Schwefelkohlenstoff oder ein anderer koh stoffärmerer Körper bilde, führte ich diese Operation denselben Vorsichtsmassregeln aus. Das in der Vo erhaltene Destillat wurde im Wasserbade erhitzt; es kein Schwefelkohlenstoff über. Nach kurzem Fractio spaltete es sich gerade auf in das bei 120° siedende T und das zwischen 190°—95° übergehende Benzylsulfhy es enthielt also auch keinen Körper von weniger als 7 lenstoff.

Wenn meine Analysen für das Thionessal auf die mel $C_{28}H_{20}S$ hinweisen, so wird dieselbe bestätigt d die Versuche, welche ich im Folgenden beschreiben w

Für die Bildung der bei Destillation des Benzylsu auftretenden Producte kann man die Gleichung aufstell

$$8C_{14}H_{14}S = 5C_7H_8 + C_7H_8S + 2C_{14}H_{12} +$$

Toluol Benzylsulfhydrat Toluylen

$$C_{14}H_{10}S + C_{28}H_{20}S + 5H_2S.$$

Tolallylsulfür Thionessal.

Man kann sich den Vorgang auch veranschaulichen, dem man annimmt, das Benzylsulfhydrat spalte sich Erhitzen in Toluol und Sulfobenzol:

$$C_{14}H_{14} = C_7H_8 + C_7H_6S,$$

das Sulfobenzol zerfällt in Stilben, Tolallylsulfür und Th essal:

$$8C_7H_6S = C_{14}H_{12} + C_{14}H_{10}S + C_{28}H_{20}S + 3H_2S + 3S$$

der Schwefel bildet mit einem Theil des Toluols Benilfhydrat:

$$C_7H_8 + S = C_7H_8S,$$

Anschauungsweise, die um so mehr gerechtfertigt erint, als sich bei der Destillation des Sulfobenzols viel r Schwefel[1]) bildet.

---

Das Thionessal ist, wie auch die Mehrzahl seiner De- e eine äusserst constante, selbst gegen kräftige Reaien sich indifferent verhaltende Verbindung. Eintragen Thionessal in schmelzendes Kalihydrat, Erhitzen der rischen oder Benzol-Lösung mit Natrium, ja selbst Einen von Natrium in schmelzendes Thionessal verändern elbe nicht. Beim Erhitzen mit Kalium erhielt Laurent n Schwefelkalium viel Kohle.

---

## Verhalten des Thionessals gegen Brom.

Fein gepulvertes Thionessal wurde mit Wasser überen, tropfenweise Brom zugefügt und oft umgeschüttelt, sich die ganze Masse in ein gelblich gefärbtes körniges ver verwandelt hatte. Dasselbe wurde mit siedendem ingeist und Aether gewaschen und aus hochsiedendem inöl, worin es sich schwer löste, umkrystallisirt. Es te sich beim Erkalten in harten, fest an den Gefäss-

---

1) Fleischer: Ueber Sulfobenzol und Disulfobenzol Ann. Chem. u. rm. 140,$_{230}$.

wänden haftenden, mikroskopischen Krystallen ab. Die schmelzen bei 265° — 70°. Ihre Zusammensetzun $C_{28}H_{17}Br_3S$. Durch Behandeln mit weingeistigem Kali diese Verbindung nicht angegriffen. Sie verliert auch Brom beim Kochen der Lösung in wasserfreiem Benz Natrium. Beim Eintragen von Natrium in die geschm Verbindung entsteht Bromnatrium und viel Kohle. Sie sich unzersetzt destilliren.

Mit Kalk geglüht gaben:

0,195 gr. 0,176 AgBr.

Mit Soda und Salpeter verbrannt lieferten

0,327 gr. 0,122 $SBa_2O_4$

| | Ber. n. d. Formel $C_{28}H_{17}Br_3S$ | | Gef. |
|---|---|---|---|
| C | 336 | 53,8 | — |
| H | 17 | 2,7 | — |
| Br | 240 | 38,4 | 38,4 |
| S | 32 | 5,1 | 5,1 |
| | 625 | 100,0. | |

Durch directes Behandeln mit Brom geht dieser per in die Verbindung $C_{28}H_{16}Br_4S$ über, die völlig u lich in Aether, Weingeist und Steinöl ist. Mit dieser dien gewaschen gaben 0,208 gr. 0,223 AgBr. entspre 45,6 % Br.

Die Formel $C_{28}H_{16}Br_4S$ verlangt 45,4 %.

Wird die Behandlung des Thionessals mit Brom lä Zeit fortgesetzt, so enthält die Mutterlauge Schwefels und es entsteht neben der festen Bromverbindung ein ger Körper, den ich nicht weiter untersucht habe.

## ...alten des Thionessals gegen oxydirende Substanzen.

### Einwirkung von rauchender Salpetersäure.

Von rauchender Salpetersäure wird das Thionessal heftig angegriffen. Unter starker Entwicklung rother Dämpfe ist die Masse weich und löst sich beim Erwärmen zu einer tiefgelben Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystallnadeln absetzen. Durch Wasser wird aus der sauren Lösung ein hellgelbes Pulver gefällt, welches, fast unlöslich in Alkohol und Aether, sich in grossen Mengen siedenden Eisessigs löst und beim Erkalten sich als amorphes Pulver ausscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt über 250°. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und verpufft.

Nach der Verbrennung mit Soda und Salpeter gaben:

0,2155 gr. 0.075 $SBa_2O_4$

| | Ber. | Gef. |
|---|---|---|
| ...r. d. Formel $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$ | | |
| C | — 336 — 59,1 | — |
| H | — 16 — 2,8 | — |
| N+O | — 184 — 32,5 | — |
| S | — 32 — 5,6 | 4,8 |
| | 568 — 100,0. | |

Die wässrige Mutterlauge enthielt Schwefelsäure. Nach dem Eindampfen setzten sich aus derselben lange weisse Nadeln einer schwefelfreien Säure ab. Dieselbe war sehr

schwer in heissem Wasser, leichter in siedendem W löslich. Aus Wasser krystallisirte sie meistens in aus Weingeist in gelblichen Blättchen von dem A der Benzoesäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 240°.

Diese Eigenschaften und ihre Analyse liessen die Nitrodracylsäure erkennen, die zuerst von Gléna Boudault [1]) durch Behandeln des Toluols mit rau Salpetersäure erhalten und später von Fischer [2]) u Beilstein und Wilbrand [3]) näher beschrieben wurde.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gal
0,1395 gr. 0,259 $CO_2$ und 0,0365 $H_2O$.

| | Ber. | Gef. |
|---|---|---|
| n. d. Formel $C_7H_5(NO_2)O_2$ | | |
| C | 84 — 50,3 | 50,1 |
| H | 5 — 3,0 | 2,9 |
| N | 14 — 8,4 | — |
| O | 64 — 38,3 | — |
| | 167 - 100,0. | |

Durch Kochen der Säure mit kohlensaurem wurde das in schön ausgebildeten gelblichen Prism stallisirende Bariumsalz $C_7H_4(NO_2)O_2Ba + 2^1/_2H_2O$ e Dasselbe verliert schon über Schwefelsäure sein K wasser und löst sich dann nur schwer wieder. A concentrirten wässrigen Lösung wird es durch stark kohol gefällt. Es gaben von der bei 120° getro Substanz 0,2265 gr. 0,1135 $SBaO_4$

1) Gmeliu's Handb. VI. 396.

2) Fischer: Ueber Paranitrobenzoesäure. Ann. Chem. und 127,137.

3) Wilbrand und Beilstein: Isomerie in der Benzoegruppe An und Pharm. 128,257.

| er. nach der Formel | | | Gef. |
|---|---|---|---|
| $C_7H_4(NO_2)O_2Ba$ | | | |
| $_4(NO_2)O_2$ — | 166 | — 70,8 | — |
| Ba — | 68,5 | — 29,2 | 29,4 |
| | 234,5 | — 100,0. | |

0,2745 gr. lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen 0° 0,046 $H_2O$.

0,2205 gr. verloren 0,035 $H_2O$.

| er. nach der Formel | | | Gef. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $NO_2)O_2Ba + 2^1/_2\ H_2O$ | | | | |
| $NO_2)O_2Ba$ — | 234,5 | — 83,9 | — | — |
| $H_2O$ — | 45 | — 16,1 | 16,4 | 15,9 |
| | 279,5 | 100,0 | | |

im die Identität dieser Säure mit der Nitrodracyl- ausser allen Zweifel zu setzen, wurde sie in der von ein angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure re- . Beim Erkalten der vom Zinn abfiltrirten salzsauren g setzte sich die salzsaure Amidodracylsäure in farb- Prismen ab. Die saure Flüssigkeit wurde mit Soda alisirt, und das Filtrat mit Essigsäure versetzt. Nach Eindampfen schied sich die Amidodracylsäure in lan- farblosen Nadeln uus, die an der Luft röthlich wurden übereinstimmend mit der Angabe Beilsteins bei 186° olzen.

Um festzustellen, ob bei fortgesetztem Behande
Thionessals mit Salpetersäure sämmtlicher Schwefel fl
nommen würde, wurden 1,006 gr. Thionessal einige
mit schwefelfreier rauchender Salpetersäure gekocht
die abdampfende Säure immer durch neue ersetzt.
selben lieferten 0,552 $SBa_2O_4$ entsprechend 7,6 % S.

Das Thionessal verlangt 8,2 %. 0,942 gr. der sch
haltigen Nitroverbindung gaben bei gleicher Behan
0,3045 $SBa_2O_4$ entsprechend 4,4 % S. die Verbi
$C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$ verl. 5,6 % S. Wenn die gefundenen Z
auch nicht genau mit den berechneten übereinstimme
muss man berücksichtigen, dass bei den verhältniss
grossen Mengen, welche zur Analyse angewandt w
Versuchsfehler nicht gut zu umgehen waren, und
wohl annehmen, dass der Schwefel bei dieser Behan
des Thionessals vollständig als Schwefelsäure austritt.

Das entstehende schwefelfreie Nitroproduct b
wahrscheinlich aus mehreren Verbindungen. Mit ko
sauren Alkalien gekocht war es unlöslich in Wasser,
Theil leichter, zum Theil schwer, zum Theil unlösli
Aether, Weingeist und Benzol. Aus diesen Lösungsm
schied es sich als kaum krystallinisches Pulver von
constantem Schmelzpunkt ab. Von verschiedenen Kry
sationen lag der Schmelzpunkt des leichter Löslichen
schen 100° und 110°, des schwerer Löslichen zwische
und 160°.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben:
65 gr. des leichter Löslichen 0,3505 $CO_2$ u. 0,0525 $H_2O$
05 gr. des schwerer Löslichen (Schmelzp.158) 0,4940 $CO_2$ u. 0,0645 $H_2O$
gr. „ „ „ 31 Cc. N b. 12,5° C und 785 Mm. Druck.
gr. „ Unlöslichen 0,336 $CO_2$ und 0,0485 $H_2O$.

| | Ber. n. d. | | Gef. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| rmel $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ | | | I. | II. | III. |
| C — 168 | — | 52,9 | 51,3 | 51,9 | 51,8 |
| H — 10 | | 3,1 | 3,1 | 2,7 | 3,0 |
| N — 28 | | 8,8 | — | 9,8 | — |
| O — 112 | | 35,2 | — | 35,6 | — |
| 318 | — | 100,0 | | 100,0 | |

Der grösste Theil des Nitroproducts ist wahrscheinlich der Formel $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ zusammengesetzt. Rein ie Verbindung schwierig zu erhalten, da bei zu kurzer wirkung der Salpetersäure das Product schwefelhaltig t, bei zu langer Behandlung fast nur Nitrodracylsäure ldet wird.

Bei weiterem Behandeln mit Salpetersäure geht sie durch ahme von Sauerstoff fast vollständig in Nitrodracylsäure :

$$C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3 + O = 2C_7H_5(NO_2)_2O_2.$$

Sie wurde mit concentrirter Salpetersäure in zugeolzenen Röhren auf 140° — 150° erhitzt. Beim Erkalten ed sich die Säure in langen Nadeln aus. Die Röhren nen sich nach starkem Abkühlen ohne bedeutende Gasicklung öffnen. Man erhält die Nadeln völlig weiss, n man den Röhreninhalt auf einen mit Asbest verschlosn Trichter giebt, abtropfen lässt, mit Aether und dann Wasser nachwäscht.

Mit weingeistigem Kali schwärzt sich die Nitroverbi
$C_{14}H_{10}(NO_2)O_3$ und bildet eine theerartige Masse.
reducirenden Substanzen (Zinn und Salzsäure) beha
giebt sie ebenfalls schmierige, nicht krystallisirende Pro

In den Mutterlaugen der Nitrodracylsäure ist noch
geringe Menge einer andern Säure enthalten, welche
nach dem Eindampfen im Wasserbade als gelbes crys
nisches Pulver absetzt.

---

## Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf dreifach gebromte Thionessal $C_{28}H_{17}Br_3S$.

Die Verbindung $C_{28}H_{17}Br_3S$ löst sich unter st
Entwicklung rother Dämpfe mit rother Farbe in rauch
Salpetersäure. Nach längerem Kochen wurde aus der sa
Lösung durch Wasser ein gelbes Pulver gefällt, welches
schwierig in heissem Alkohol löste und daraus beim Erk
kaum krystallinisch absetzte. Es enthielt keinen Schw

Seine Zusammensetzung entspricht der eines N
Brom-Substitutionsproductes der stilbinigen Säure $C_{28}H_2$
welche bei der Behandlung von Bittermandelöl mit feuc
Chlor, rauchender Schwefelsäure oder Chlorschwefel
steht [1]).

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei g
0,234 gr. 0,3365 $CO_2$ und 0,0435 $H_2O$.
Mit Kalk geglüht lieferten:
0,1975 gr. 0,1221 AgBr.

---

1) Journ. f. pr. Ch. 35, 429.

| | Ber. n. d. | | Gef. |
|---|---|---|---|
| Formel $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_5$ | | | |
| C | — 336 — | 39,2 | 39,2 |
| H | — 17 — | 2,0 | 2,0 |
| Br | — 240 — | 28,0 | 27,5 |
| N | — 56 — | 6,5 | — |
| O | — 208 — | 24,3 | — |
| | 857 — | 100,0. | |

Aus der Mutterlauge fiel nach dem Eindampfen eine in sser, Weingeist und Aether leicht lösliche Säure, deren melzpunkt bei 180° lag, und deren Zusammensetzung em Brom-Substitutionsproduct der Nitrostilbinsäure $H_{22}(NO_2)_2O_{10}$ entsprach, welche Laurent[1]) durch Kochen Stilben mit Salpetersäure erhielt. Sie ist etwas gelblich ärbt, löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Mit chromsaurem Blei verbrannt gaben:

0,2195 gr. 0,319 $CO_2$ und 0,0535 $H_2O$.

Nach dem Glühen mit Kalk:

0,2315 gr. 0,157 AgBr.

| | Ber. n. d. | | Gef. |
|---|---|---|---|
| Formel $C_{28}H_{19}(NO_2)_2Br_3O_{10}$ | | | |
| C | — 336 — | 39,6 | 39,6 |
| H | — 19 — | 2,3 | 2,7 |
| Br | — 240 — | 28,4 | 28,2 |
| N | — 28 — | 3,3 | — |
| O | — 224 — | 26,4 | — |
| | 847 — | 100,0. | |

Diese Säure gab mit kohlensaurem Barium ein in kleigelblichen Warzen krystallisirendes Bariumsalz von der ammensetzung $C_{28}H_{13}(NO_2)_2Br_3O_{10}Ba_4 + 8H_2O$.

1) Laurent: Ueber die Stilbenreihe. Journ. f. pr. Ch. 35, 429.

0,2645 gr. des lufttrockenen Salzes gaben 0,0985 S Ba
0,1775 gr. verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0200 H

| | Ber. f. d. obige Formel | | Gef |
|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{13}(NO_2)_4Br_3O_{10}$ | — 841 | — 66,8 | — |
| Ba | — 68,5 | — 21,8 | 21,9 |
| $H_2O$ | — 144 | — 11,4 | 11,3 |
| | 1053,5 | — 100,0. | |

## Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäu

Uebergiesst man Thionessal mit concentrirter Salzsä und fügt allmählig chlorsaures Kalium zu, so enthält Flüssigkeit nach einiger Zeit Schwefelsäure, und das Th nessal hat sich in ein grün-gelbes körniges Pulver verwand Am schnellsten und vollständigsten geschieht die Umwa lung, wenn man Thionessal mit chlorsaurem Kalium etwas Wasser zu einem innigen Gemenge anrührt und d concentrirte Salzsäure in einem geräumigen Kolben zuse Wenn alles Thionessal in eine homogene Masse verwan scheint, wird durch Erhitzen das Chlor vertrieben, mit W ser verdünnt und abfiltrirt. Die Mutterlauge enthält ke organische Substanz. Die grüne Masse wird mit Alko ausgekocht, um etwas unverändertes Thionessal zu entfern und das Ungelöste aus Benzol umkrystallisirt, woraus es s in kurzen, weissen, glänzenden Nädelchen abscheidet. Schmelzpunkt derselben liegt bei 214°. Sie sind sch löslich in Weingeist, mehr in siedendem Aether und Ben Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und Sauers gaben: 0,2055 gr. 0,633 $CO_2$ und 0,1085 $H_2O$.

Ungefähr 0,100 gr. mit Kalk geglüht, lieferten kein AgCl; gleiche Menge mit Soda und Salpeter verbrannt, gaben $SBa_2O_4$.

| | Ber. n. d. Formel $C_{14}H_{10}O$ | | Gef. |
|---|---|---|---|
| C = | 168 — | 86,6 | 86,6 |
| H = | 10 — | 5,2 | 5,8 |
| O = | 16 — | 8,2 | 7,6 |
| | 194 — | 100,0 | 100,0 |

Diese Verbindung entsteht also nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{20}S + 5O = 2C_{14}H_{10}O + SO_3.$$

Sie entspricht dem Tolallylsulfür Märcker's:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_5\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_5\end{matrix}\right\}O$$

Tolallylsulfür. neue Verbindung.

Beim Kochen der Lösung in wasserfreiem Benzol scheisich Natron aus, und die Flüssigkeit hält einen Körper st, dessen Schmelzpunkt 10—15° höher liegt.

Beim Behandeln mit Brom, welches diese Verbindung langsam angreift, entsteht ein Oel, woraus sich bei lämem Stehen kleine weisse Krystalle absetzen.

Mit Phosphorsuperchlorid scheint neben $POCl_3$ und hlich viel Kohle eine andere Verbindung zu entstehen, aus dem Thionessal bei Behandlung mit demselben genz (s. u.)

## Verhalten des Thionessals gegen Phosphorchlorid

Thionessal wurde mit Phosphorsuperchlorid im Verh
niss von 1 : 2 Mol. im zugeschmolzenen Rohr auf 130°—
erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr unter ziem
heftiger Gasentwicklung geöffnet. Es enthielt ein ge
Oel und kleine gelblich gefärbte Krystalle. In Wasser
gossen, wurde der ganze Röhreninhalt fest und entwick
nach Zusatz von Natronlauge bei schwachem Erwär
Schwefelwasserstoff. Als die Bildung dieses Gases nach
lassen hatte, wurde die gelbe Masse zerrieben, mit Aet
Weingeist gewaschen, und der weisse Rückstand aus Ae
umkrystallisirt. Er setzte sich beim Verdunsten in kur
seide-glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln ab.

Aus siedendem Alkohol, worin sich das rohe Pro
äusserst langsam löst, setzt es sich als schwach-gelb
gefärbtes Pulver ab. Dasselbe ist dann mit einem Oel
unreinigt, wodurch der Schmelzpunkt erheblich erniec
wird. Aus Benzol, worin die neue Verbindung sich ziem
leicht löst, scheidet sie sich wie aus Aether in glänzen
büschelförmigen Nadeln aus. Bei 128° wird sie weich
schmilzt zw. 130° — 32°. Durch Einschliessen mit Wa
oder weingeistigem Ammoniak und Erhitzen auf 180°, s
durch Erhitzen der Lösung in Benzol mit Natrium wird
nicht verändert.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben:

0,191 *gr.* 0,475 $CO_2$ und 0,074 $H_2O$.

Nach dem Glühen mit Kalk:

0,1725 gr. 0,199 Ag Cl.

| | Ber. n. d. Formel $C_7H_5Cl$ | Gef. |
|---|---|---|
| C = 84 | — 67,5 | 67,6 |
| H = 5 | — 4,0 | 4,3 |
| Ce = 35,5 | — 28,5 | 28,5 |
| | 124,5 — 100,0 | 100,4 |

Körper kann sich gebildet haben nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{20}S + 2PCl_5 = 4C_7H_5Cl + PSCl_3 + PCl_3.$$

ielleicht ist seine Formel zu verdoppeln und $C_{14}H_{10}Cl_2$ schreiben. Er wäre dann isomer mit dem Anthracenhlorid Andersons. Identisch scheint er mit demselben t zu sein, da Andersons Verbindung leicht löslich in Alol, schwer löslich in Aether ist, auch durch weingeistiges hydrat in Chloranthracen $C_{14}H_9Cl$ verwandelt wird.

---

## Verhalten des Thionessals gegen Schwefelsäure.

In Nordhäuser Vitriolöl löst sich das Thionessal in der e, in englischer Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen grüner Farbe, unter Entwicklung von schwefliger Säure. ch Wasser wird ausser etwas unzersetztem Thionessal ts abgeschieden. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit kohlensaurem Barium, filtrirt und dampft das Filtrat ein, setzt sich das Bariumsalz einer neuen Säure in harten

weissen Krusten ab. Dasselbe ist leicht löslich in Wa
wird aus wässriger Lösung durch starken Alkohol gefällt
besitzt die Zusammensetzung

$$C_7H_5SO_4Ba + 2H_2O.$$

Das Krystallwasser verliert es vollständig erst bei sta
Erhitzen.

Es lieferten:

I. 0,2195 gr. des bei 150° getrockneten Salzes 0,271 $CO_2$
0,0485 H

II. 0,1870 gr. „ „ „ „ „ 0,2275 $CO_2$
0,050 H

0,233 gr. wasserfreies Salz gaben 0,109 $SBa_2O_4$

| Ber. n. d. Formel $C_7H_5SO_4Ba$ | | Gef. I. | II. |
|---|---|---|---|
| C = 84 | — 33,1 | 33,6 | 33,3 |
| H = 5 | — 2,0 | 2,4 | 2,3 |
| Ba = 68,5 | — 27,0 | — | 27,4 |
| S = 32 | — 12,6 | — | — |
| O = 64 | — 25,3 | — | — |
| 253,5 | — 100,0 | | |

Beim Erhitzen auf 150° verloren

| | | |
|---|---|---|
| | 0,4755 gr. | 0,055 $H_2O$. |
| | | gef. |
| Die Formel verl. | 12,4 | 11,6. |

Durch doppelte Zersetzung des Bariumsalzes mit
berechneten Menge von schwefelsaurem Zink wurde
Zinksalz dargestellt. Da dasselbe in Wasser äusserst le
löslich ist, so wurde die concentrirte wässrige Lösung
Alkohol versetzt. Es krystallisirt in kleinen weissen Blätto
oder Nadeln, die beim Verdunsten des Alkohols zerflies
Es besitzt die Zusammensetzung $C_7H_5SO_4Zn$.

0,1645 gr. b. 140° getrocknet gaben 0,0315 $Zn_2O$.

Ber. nach der Formel

| $C_7H_5SO_4Zn$ | | Gef. |
|---|---|---|
| $C_7H_5SO_4 = 185$ | — 85,1 | — |
| $Zn = 32,5$ | — 14,9 | 15,3 |

Durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure vorsichtiges Eindampfen erhält man die freie Säure. selbe ist zerfliesslich. Aus der wässerigen Lösung wird durch absoluten Alkohol gefällt in weissen glänzenden ttchen. Aus schwachem Alkohol krystallisirt sie in weissen chelförmig gruppirten Nadeln. Beim Erhitzen auf 250 · wärzen dieselben sich. Beim Erhitzen auf Platinblech prennen sie, ohne vorher zu schmelzen.

Nach dem Verbrennen mit Soda und Salpeter gaben 13 gr. 0,272 $SBa_2O_4$ entspr. 17,5% S.

Die Formel verlangt 17,2%.

rationelle Formel der Säure ist

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5 \\ H \end{matrix}\right\} SO_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix} SO_2 \\ (C_7H_5)H \end{matrix}\right\} O_2$$

kann entstehen nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{20}S + 5SH_2O_4 = 4C_7H_6SO_4 + 2SO_2 + H_6.$$

---

## Verhalten des Thionessals gegen glühenden Natronkalk.

Thionessaldämpfe wurden über glühenden Natronkalk eitet und das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage

aufgefangen. Um eine vollständige Zersetzung des Thio sals herbeizuführen, ist es nöthig, den Natronkalk in ständigem Glühen zu erhalten, da sonst fast immer ur ändertes Thionessal übergeht, welches von dem entstand Zersetzungsprodukt nur schwierig zu trennen ist.

Letzteres besteht in einem leichten schwefelgelben ver, welches sich durch Waschen mit wenig Aether von ei gelben Oel befreien lässt. Es löst sich leicht in Aet schwer und langsam in Alkohol. Aus diesem setzt es beim Erkalten in gelben Flocken ab. Es enthält Schw den es beim Behandeln mit concentrirter Salpetersä selbst beim Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen R nicht völlig verliert.

Sein Kohlen- und Wasserstoffgehalt entspricht dem Märckers Tolallylsulfür. Es schmilzt bei 165° und ers bei 164° beim Einwerfen eines Sandkorns.

(Märcker giebt für das Tolallylsulfür den Schmelzp 143°—45° an.)

Mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten:

0,1855 gr. 0,546 $CO_2$ und 0,083 $H_2O$.

Ber. n. d. Formel

| $C_{14}H_{10}S$ | | Gef. |
|---|---|---|
| C = 168 | — 80,0 | 80,2 |
| H = 10 | — 4,8 | 4,8 |
| S = 32 | — 15,2 | — |
| 210 | 100,0 | |

Aus dem durch Aether vom Rohproduct entfernten setzen sich beim Stehen kleine weisse Krystalle ab.

Mit der näheren Untersuchung dieser Verbindungen ich noch beschäftigt.

## chtrag zur Einwirkung von rauchender Salpetersäure mit Thionessal.

Für die Seite 15 aufgestellte Formel des bei Einwirkung
n rauchender Salpetersäure auf Thionessal entstehenden
croproductes spricht ausser den oben angeführten Analy-
n auch folgender Versuch, den ich anstellte, als Vorlie-
ndes bereits gedruckt war. Die Nitroverbindung (Schmelz-
nkt 150° — 600) wurde mit chromsaurem Kalium und
hwefelsäure mehrere Tage gekocht. Aus der grünen Flüs-
kkeit schieden sich beim Erkalten weisse glänzende Blätt-
en einer Säure aus, welche die Eigenschaften der Nitro-
acylsäure besass. Das ungelöste Harz löste sich zum Theil
i längerem Kochen in Sodalösung, und aus dieser wurde
rch Säuren ebenfalls Nitrodracylsäure abgeschieden.

Es entsteht also die Nietrodracylsäure aus diesem Nitro-
vischenproduct einfach durch Hinzutreten eines Atoms O
ch der oben aufgestellten Gleichung:

$$C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3 + O = 2C_7H_5(NO_2)O_2.$$

## Nach den vorliegenden Untersuchungen erh

### Allylgruppe.

$C_3H_5$ } Allyl entsteht durch Erhitzen von Allyljodid $C_3$
$C_3H_5$ } mit Natrium.

$C_3H_5$ }
H } O Allylalkohol.

$C_3H_5$ } Allylchlorid entsteht durch Einwirkung von $PCl_5$
Cl } Allylalkohol.

$C_3H_5$ }
H } S Allylsulfhydrat entsteht durch Einwirkung
KHS auf Allyljodid.

$C_3H_5$
$C_3H_5$ } S Allylsulfür (unbek.) könnte entstehen du
$C_3H_5$ trockne Destillation des Propylsulfids (hy
$C_3H_5$ $C_3H_7$ }
$C_3H_7$ } S.

$C_3H_5$ }
$C_3H_5$ } S Allylsulfid.

$C_3H_5$ }
$C_3H_5$ } O Allyläther.

## an folgende Reihe analog der Allylgruppe.

### Tolallylgruppe.

$C_7H_5$ } Tolallyl (unbek.) isomer mit Anthracen und dem
$H_5$ } Tolan Limprichts, entsteht vielleicht beim Erhitzen von Tolallylchlorid $C_7H_5Cl$ oder von Tolallyläther $C_{14}H_{10}O$ mit Natrium.

$C_7H_5$ } O Tolallylalkohol (unbek.), isomer mit Bittermandelöl, könnte entstehen beim Erhitzen von
$H$ } Tolallylchlorid mit wässrigen Alkalien:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_5\\H\end{matrix}\right\} O + HCl.$$

$C_7H_5$ } Tolallylchlorid entsteht durch Einwirkung von $PCl_5$
$Cl$ } auf Thionessal (Tolallylsulfür).

$C_7H_7$ } S Tolallysulfhydrat (unbek.) entsteht vielleicht
$H$ } beim Behandeln von Tolallylchlorid mit weingeist. KHS.

$C_7H_5$ }
$C_7H_5$ }
$C_7H_5$ } S Tolallylsulfür (Thionessal).
$C_7H_5$ }

mit seinen Abkömmlingen:

$C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$; $C_{28}H_{17}Br_3S$; $C_{28}H_{16}Br_4S$.
$C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$; $C_7H_5(NO_2)O_2$.
$C_{28}H_{16}Br_3(NO_2)_4O_5$; $C_{28}H_{19}Br_3(NO_2)_2O_{10}$.

$C_7H_5$ } Tolallylsulfid (Märckers Tolallylsulfür).
$C_7H_5$ }

$C_7H_5$ } O Tolallyläther entsteht durch Behandeln von Tol-
$C_7H_5$ } allylsulfür mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure.

Allylgruppe.

$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} SO_4$ Allylschwefelsäure entsteht durch Einwirk von $SH_2O_4$ auf Allylalkohol.

$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ CN \end{matrix}\right\}$ Cyanallyl entsteht durch Einwirkung von AgCN Tolallyljodid.

$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Allylamin entsteht bei Einwirkung von Ally did auf Ammoniak.

etc. etc.

Leider bin ich durch meinen Fortgang von Gre wald verhindert, diese Untersuchungen weiter zu führ Dieselben würden wahrscheinlich besonders in Bezug das Radical der Tolallylreihe interessante Aufschlüsse l fern.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, aus dem A thracen eine Verbindung darzustellen, die mit einem Körper der Tolallylgruppe identisch wäre, so spricht die

**Tolallylgruppe.**

$C_7H_5\}SO_4$ Tolallylschwefelsäure entsteht durch Einwirkung von $SH_2O_4$ auf Tolallylsulfür.

$C_7H_5\}$ Tolallylcyanid (unbek.) entsteht vielleicht ebenso wie das Allylcyanid.

$C_7H_5\}N$ Tolallylamin (unbek.) entsteht vielleicht durch Erhitzen von Tolalylchlorid mit wässrigem Ammoniak.

etc. etc.

stand doch nicht gegen die Annahme, dass das Anthra- als Tolallyl:

$$C_{14}H_{10} = \left.\begin{matrix} C_7H_5 \\ C_7H_5 \end{matrix}\right\}$$

esehen werden könne, da es bis jetzt noch nicht mög- gewesen, aus dem isolirten Allyl Allylverbindungen zustellen.

# VITAE CURRICULUM.

Natus sum Hermannus Antonius Mauritius Fleischer di mensis Januarii anno MDCCCXLIII Cliviis parentibus Mauritio pro sore matre Sophia de gente Niemeyer quos adhuc superstites pio g toque animo veneror. Fidei addictus sum evangelicae. Nono vitae a gymnasium Cliviense tum Helmcke directore florens adii. Ab anno L patrem Berolinum vocatum secutus gymnasium Fridericianum frequent quod etiam nunc directore Krech, viro celeberrimo, summe venera floret. Quo loco facere non possum, quin omnibus hujus scholae pr ceptoribus optime de me meritis, imprimis patri optimo carissimo gra agam quam maximas.

Tempore anni LXI auctumnali examine superato in Saxoniam pr Halas me contuli rei metallicae operam daturus. Uno anno peracto Be linum reverti ubi studio chemico incumberem. Ab Ill. Beseler h. Fridericae Guilelmae rectore magnifico in civium academicorum numer receptus apud Ill. Muellenhoff gratiosi philosophorum ordinis decan nomen professus sum. Post tria semestria nomine laboratorii chemici G phiswaldensis in dies crescente permotus hoc in oppidum transmigravi ab Ill. Bardeleben h. t. rectore magnifico receptus Ill. Baier spec tissimo philosophorum decano nomen dedi.

Disserentes audivi:

De chemia experimentali: v. v. Ill. Mitscherlich, H. Ros Limpricht.

De chemia theoretica, analytica: v. v. Ill. Rose, Sonnenschei Schwanert.

De chem. physiolog., de venenis investigandis: Exp. Otto.

De capitibus quibusdam e chemia delectis: v. v. Ill. Dubois-Reymond, Rammelsberg, Limpricht.

De technologia chemica: v. Ill. Magnus.

De physice: v. Ill. Magnus, Dove.

De mathematicis: v. Ill. Koenigsberger.

De oec. nat.: v. Ill. Friedländer.

In excursionibus zoologicis dux mihi erat v. Ill. Münter.

In laboratorio chemico duces erant mihi v. v. Ill. Limpricht, Schwanert, Sonnenschein.

Quibus viris omnibus praeclare de me meritis imprimis praeceptoribus amicissimis, professoribus celeberrimis, Limpricht et Schwanert gratias loco ago nec unquam non habebo quam maximas.

# SENTENTIAE CONTROVERSAE.

I.

*Philosophorum graecorum de chemia merita nulla*

II.

*A duobus Japetionidis ut genus humanum oriretur, fi*
*non potuit.*

III.

*Agricola metallicae artis pater.*

IV.

*Id quod Liebig*[1]*) dixit: „Es giebt keine Kräfte, c*
*einander näher stehen als die chemische Kraft und c*
*Lebenskraft“ rejiciendum.*

1) Chem. Briefe I, 239.